

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2660601号

(45)発行日 平成9年(1997)10月8日

(24)登録日 平成9年(1997)6月13日

| (51)Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| G 0 2 F 1/1335           | 5 1 0 |        | G 0 2 F 1/1335 | 5 1 0  |
| G 0 2 B 5/30             |       |        | G 0 2 B 5/30   |        |
| G 0 2 F 1/13             | 1 0 1 |        | G 0 2 F 1/13   | 1 0 1  |

請求項の数5 (全 24 頁)

|          |                 |          |   |
|----------|-----------------|----------|---|
| (21)出願番号 | 特願平2-166833     | (73)特許権者 | 999999999<br>日本石油株式会社<br>東京都港区西新橋1丁目3番12号     |
| (22)出願日  | 平成2年(1990)6月27日 | (72)発明者  | 塩崎 岩根<br>神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本<br>石油株式会社中央技術研究所内 |
| (65)公開番号 | 特開平4-57017      | (72)発明者  | 豊岡 武裕<br>神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本<br>石油株式会社中央技術研究所内 |
| (43)公開日  | 平成4年(1992)2月24日 | (72)発明者  | 伊藤 宏之<br>神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本<br>石油株式会社中央技術研究所内 |
|          |                 | (74)代理人  | 弁理士 斉藤 武彦 (外1名)                               |
|          |                 | 審査官      | 津田 俊明   |
|          |                 | (56)参考文献 | 特開 平3-87720 (J P, A)                          |

(54)【発明の名称】 液晶表示素子用補償板の製造法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】配向基板上に形成された液晶性高分子より成る層を、透光性基板上に転写することを特徴とする液晶表示素子用補償板の製造法。

【請求項2】液晶性高分子が液晶状態ではねじれネマチック配向し、液晶転移点以下の温度ではガラス状態となる液晶性高分子であることを特徴とする請求項第1項記載の製造法。

【請求項3】透光性基板がプラスチックフィルムであることを特徴とする請求項第1項記載の製造法。

【請求項4】透光性基板が偏光フィルムであることを特徴とする請求項第1項記載の製造法。

【請求項5】透光性基板が液晶表示セルの上面または／および下面のガラス基板であることを特徴とする請求項第1項記載の製造法。

2

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は液晶ディスプレイの着色を解消し表示を白黒化するために有用な液晶表示素子用補償板の製造法に関する。

(従来の技術)

液晶ディスプレイは低電圧駆動、軽量、低コストなどの特徴の故に、ディスプレイ分野において大きな地位を占めている。たとえば単純マトリクス駆動方式のスーパーツイステッドネマチック(以下STNと略す)液晶ディスプレイはマルチプレックス駆動ドットマトリクス方式で大画面表示が可能で、従来のツイステッドネマチック(TN)型液晶ディスプレイに比べてコントラストが高くまた視野角が広いなどの特徴があるため、パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、各種データターミ

ナルなど大画面表示を必要とする液晶ディスプレイの分野で広く用いられている。しかしながらSTN方式は、複屈折効果により表示を行うため、黄色や青の着色が避けられなかつた。この着色モードによる表示は使用する側から好まれないばかりでなく、カラー化に対応できないという重大な欠点を有する。

またアクティブマトリクス駆動方式の代表例である薄膜トランジスタ（以下TFTと略す）使用液晶ディスプレイにおいてもその製造の困難さ以外に、応答速度の向上、視角特性の向上などを目的としてセルギャップを薄くしようとすると、同じく着色が生じるという重大な欠点が発生する。

着色モードを白黒モードに変換するために、本来の表示用STN液晶セルの上に、同じセルギャップでねじれ角を逆にしたもう一層の補償用液晶セルを配置することによつて補償するいわゆる2層セル方式が実用化されている。またより簡便な方法として表示用セルに合わせて複屈折特性のみを調節したポリカーボネート延伸フィルムなどの補償用フィルム（位相差フィルム）が開発され一部実用化されている。

しかしながら2層セル方式はかなり品位の高い白黒表示を実現できるものの、コストが高い、重い、厚いなどの大きな欠点を有する。一方位相差フィルム補償方式は安い、軽い、薄い等の長所を持つが、ねじれ構造を持たない軸延伸フィルムであるために位相差のみの補償で旋光分散の補償ができず、肝心の補償性能が不十分で疑似白黒表示が得られるにすぎず、コントラストも2層方式に比べるとかなり低い。

本発明者らはこの両方式の欠点を補うものとして、ねじれネマチツク構造を固定化した高分子液晶フィルムより成る液晶表示素子用補償板を先に提案した（特願平1-150550等）。該発明の補償板は配向膜付き透光性基板上に形成された1枚のフィルムに2層セル方式と同等の補償性能を付与せしめた画期的なものであつた。しかしながらこの配向膜付き透光性基板は、製造時には高分子液晶を配向させる役割を有するため配向能のほかに耐熱性、耐溶剤性などが要求される。またこの透光性基板は補償板の構成部材としても使用されるために、透明性、光学的等方性が要求される。この様に従来法では透光性基板に対する要求が厳しく透光性基板の選択の幅が狭まり、結果として補償板の性能、製品形態を制限していた。

（発明が解決しようとする課題）

本発明者らは液晶性高分子を用いた当該発明の液晶表示用補償板の有するかかる問題点を解決する手段について鋭意検討した結果、かかる問題点が1枚の配向膜付き透光性基板上に液晶性高分子を配向せしめて補償層を形成し、かつこの配向性基板をそのまま液晶表示素子用補償板の構成部材として使用するために生ずることに着目した。すなわち液晶性高分子を配向せしめる基板と液晶

表示素子用補償板の構成部材としての支持基板とを分離すれば、前者は透明性、光学的等方性のないものでも使用でき、また後者は耐熱性、耐溶剤性のないものでも使用できることを見だし、ついに本発明を完成した。

（発明を解決するための手段）

すなわち本発明は、配向基板上に形成された液晶性高分子より成る補償層を、透光性基板上に転写することを特徴とする液晶表示素子用補償板の製造法に関する。

本発明の好ましい態様としては、液晶性高分子が液晶状態ではねじれネマチツク配向し、液晶転移点以下の温度ではガラス状態となる液晶高分子である上記方法、透光性基板がプラスチックフィルムである上記方法、透光性基板が偏光フィルムである上記方法、および透光性基板が液晶表示セルの上面または／および下面のガラス基板である上記方法が挙げられる。

以下本発明について詳細に説明する。

まず、本発明の製造法の概略を第1図に基づいて説明する。本発明においてはまず配向基板（11）上に液晶性高分子を塗布する。次に所定の温度で熱処理を行い液晶性高分子を配向させた後冷却して配向構造を固定化して補償層（12）を形成させる。次にこの補償層の上に接着剤または粘着剤（13）を介して透光性基板（14）を貼り付ける。次に補償層を配向基板と補償層との界面で剥離して、補償層を透光性基板側に転写することにより本発明の液晶表示素子用補償板（15）を製造することができる。

本発明の配向基板とは高分子液晶配向能を有する基板をいい、本発明で用いられる配向基板としては高分子液晶を配向させる能力および所定の耐熱性、耐溶剤性を有し、かつ補償層を剥離できる剥離性を持つものであればすべて使用できる。配向能、要求される耐熱性、耐溶剤性あるいは剥離性は、用いる高分子液晶の種類と性質によつて異なるため一概には言えないが、用いられる配向基板の代表例としては、まずアルミ、鉄、銅などの金属板、陶磁器製の板、ほうろう板、ガラスなどのシート状あるいは板状の基板の上に、公知のラビングしたポリイミド膜、ラビングしたポリビニルアルコール膜あるいは酸化珪素の斜め蒸着膜などの配向膜を有するものが挙げられる。また他の例としてはポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルフォンの、ポリスルフォンの、ポリフエニレンサルファイド、ポリフエニレンオキサライド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース系プラスチック、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックフィルムまたはシート表面を直接ラビング処理した基盤、あるいはこれらのフィルムまたはシート上にラビングしたポリイミド膜、ラビングしたポリビニルアルコ

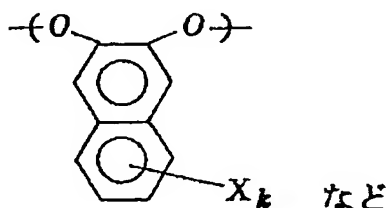
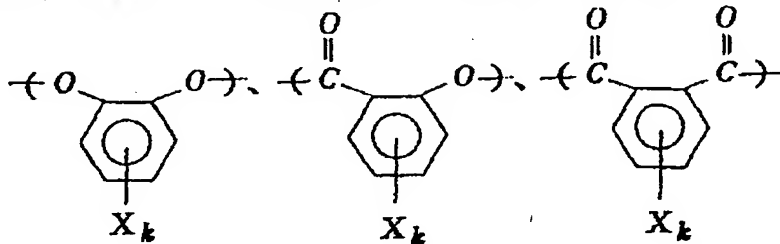
ール膜などの配向膜を有する基板などを挙げることができる。またこれらのプラスチックフィルムまたはシートの内結晶性の高いものについては1軸延伸するだけで高分子液晶の配向能を持つものもあり、それらについては直接ラビング処理またはラビングポリイミド配向能を付けることをせずともそのまま配向基板として用いることができる。例としてはポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケト、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレートなどを挙げることができる。

これらの中でもガラスあるいは金属板上にラビングポリイミド層またはラビングポリビニルアルコール層を有する配向基盤、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリビニルアルコール等のフィルムあるいはシートを直接ラビングした配向基板等が特に好ましい。

これらの配向基板上に液晶性高分子を塗布、乾燥、熱処理し、均一でモノドメインなねじれネマチツク構造を形成させたのち冷却して、液晶状態における配向を損なうことなく固定化することによりまず補償層を配向基板上に形成する。本発明で用いられる液晶性高分子は、均一でモノドメインなネマチツク配向性を示しかつその配向状態を容易に固定化できる液晶性高分子に所定量の光学活性化合物を加えた組成物、または均一でモノドメインなねじれネマチツク配向性を示しかつその配向状態を容易に固定化できる液晶性高分子である。

まず前者のネマチツク液晶性高分子と光学活性化合物よりなる組成物について説明すると、ベースとなる均一でモノドメインなネマチツク配向性を示しかつその配向状態を容易に固定化できる液晶性高分子は、以下のよう

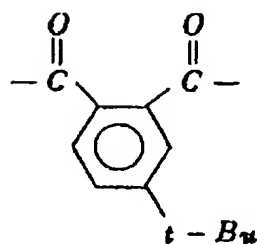
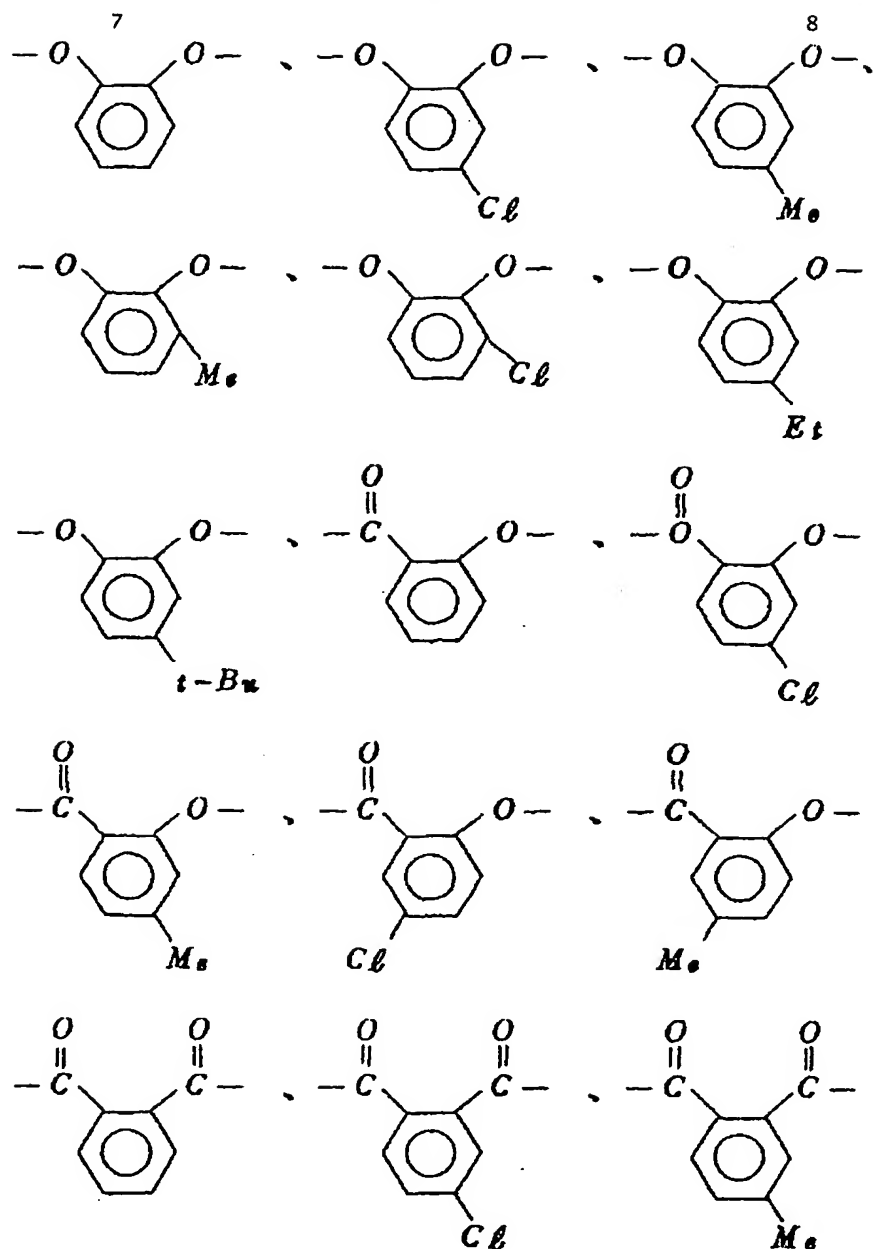
な性質を有することが必須である。ネマチツク配向の安\*



\* 定した固定化を行うためには、液晶の相系列でみた場合、ネマチツク相より低温部に結晶相を持たないことが重要である。これらの相が存在する場合固定化のために冷却するとき必然的にこれらの相を通過することになり、結果的に一度得られたネマチツク配向が破壊されてしまい、透明性、補償効果共に不満足なものになつてしまう。したがって本発明の補償板を作製するためには、ネマチツク相より低温部にガラス相を有する液晶性高分子を用いることが必須である。これらのポリマーに光学活性化合物を加えることにより、液晶状態ではねじれネマチツク配向をし、液晶転移点以下ではガラス相をとるために、ねじれネマチツク構造を容易に固定化できる。用いられるポリマーの種類としては、液晶状態でネマチツク配向し、液晶転移点以下ではガラス状態となるものはすべて使用でき、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステルイミドなどの主鎖型液晶ポリマー、あるいはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリマロネート、ポリシロキサンなどの側鎖型液晶ポリマーなどを例示することができる。なかでも合成の容易さ、透明性、配向性、ガラス転移点などからポリエステルが好ましい。用いられるポリエステルとしてはオルソ置換芳香族単位を構成成分として含むポリマーが最も好ましいが、オルソ置換芳香族単位の代わりにかさ高い置換基を有する芳香族、あるいはフツ素または含フツ素置換基を有する芳香族などを構成成分として含むポリマーもまた使用することができる。本発明で言うオルソ置換芳香族単位とは、主鎖をなす結合を互いにオルソ位とする構造単位を意味する。具体的には次に示すようなカテコール単位、サリチル酸単位、フタル酸単位およびこれらの基のベンゼン環に置換基を有するものなどをあげることができる。

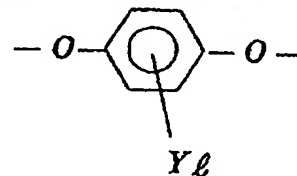
40 (Xは水素、Cl、Br等のハロゲン、炭素数が1から4のアルキル基もしくはアルコキシ基またはフェニル基を示すまたkは0~2である。)

これらのなかでも特に好ましい例として次のようなものを例示することができる。



下、オキシカルボン酸成分という)を構成成分として含み、好ましくは、前記オルソ置換芳香族単位を含むポリマーが例示できる。


40 これらのうち、ジオール成分としては次のような芳香族および脂肪族のジオールを挙げることができる。

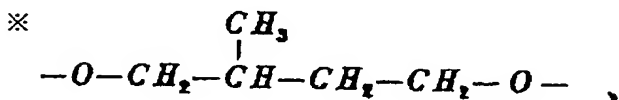


本発明で好ましく用いられるポリエステルとしては  
(a) ジオール類より誘導される構造単位 (以下、ジオール成分という) およびジカルボン酸類より誘導される構造単位 (以下、ジカルボン酸成分という) および/または (b) 一つの単位中にカルボン酸と水酸基を同時に含むオキシカルボン酸類より誘導される構造単位 (以

( $Y$ は水素、 $Cl$ 、 $Br$ 等のハロゲン炭素数1から4のアルキル基もしくはアルコキシまたはフェニル基を示す。1は0~2である。)、

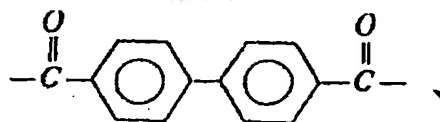






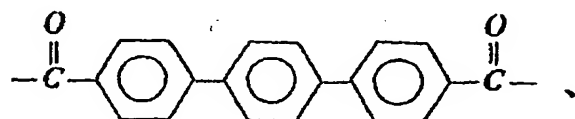
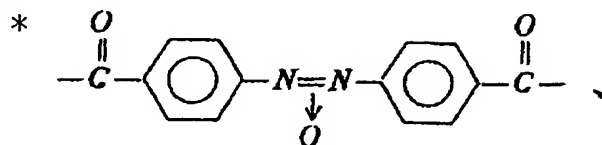
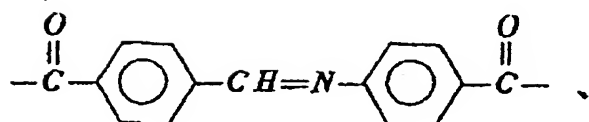
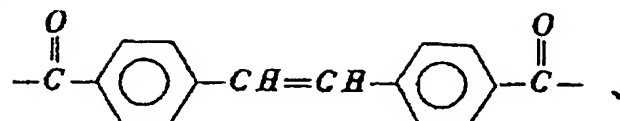
(Zは水素、Cl、Br等のハロゲン、炭素数が1から4のアルキル基もしくはアルコキシ基またはフェニル基を示す。mは0～2である。)、

40

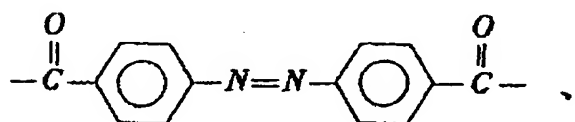


11

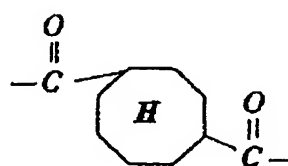
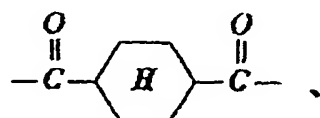
12



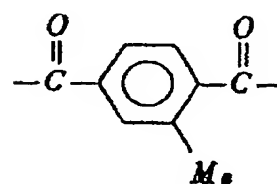
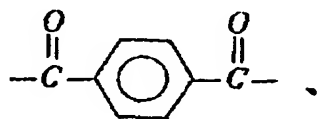
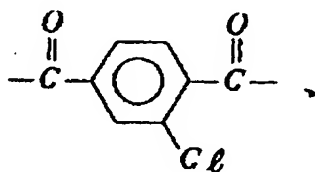
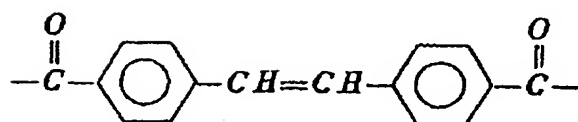
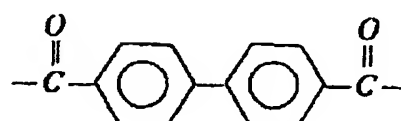
10



\*

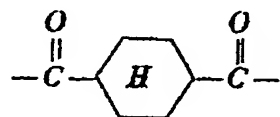


なかでも、

 $M_1$  $Cl$ 

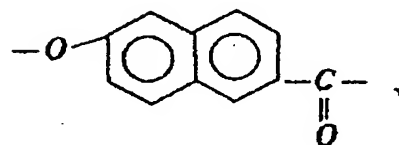
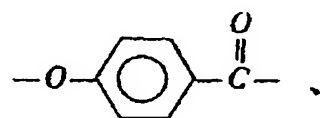
※などが好ましい。

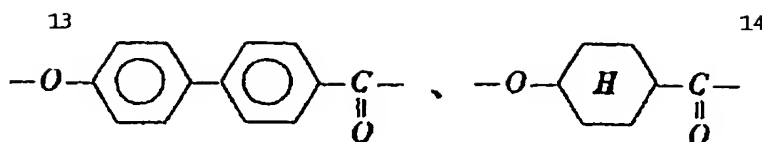
オキシカルボン酸成分としては、具体的には次のような単位を例示することができる。



40

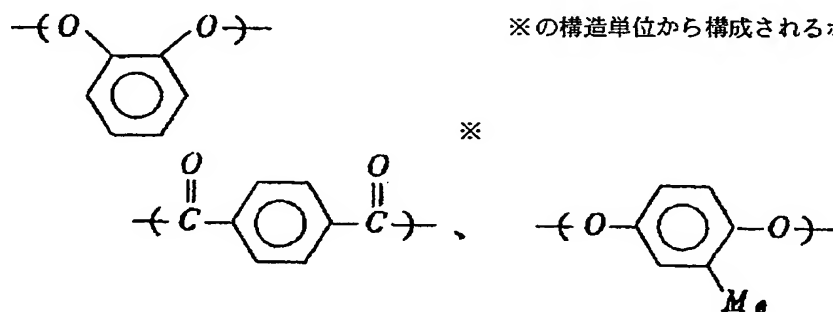
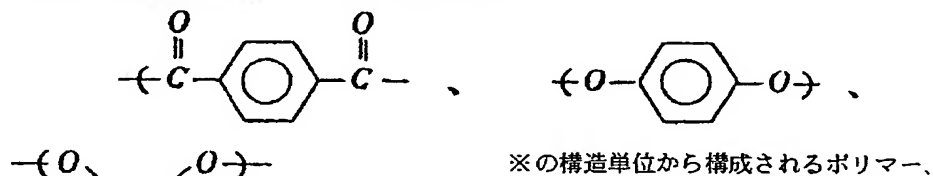
※



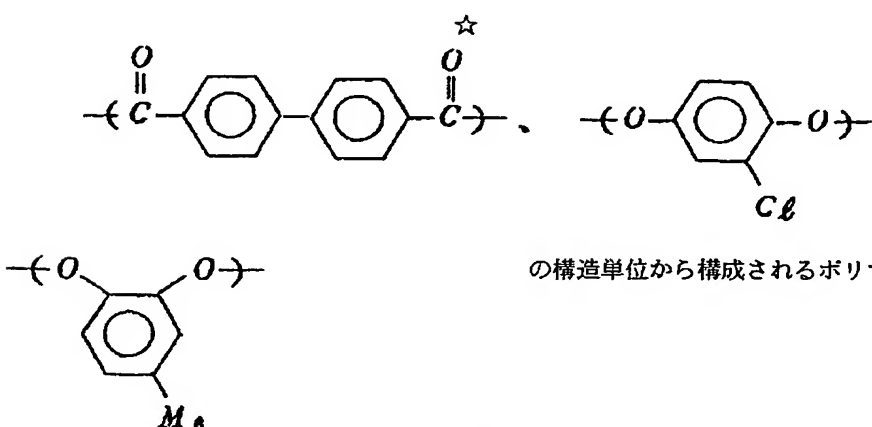
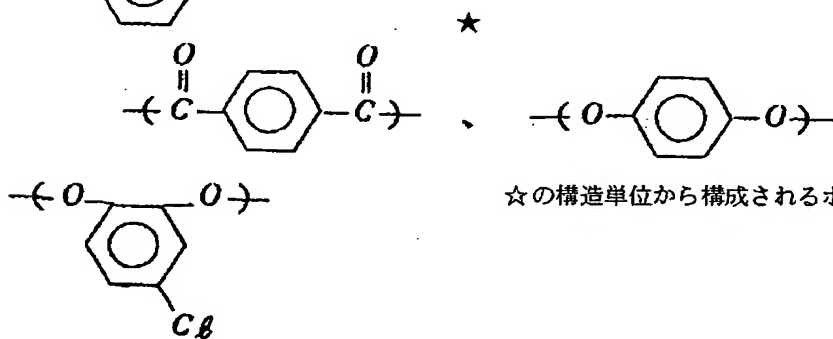


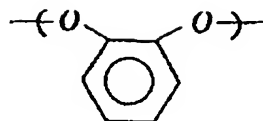
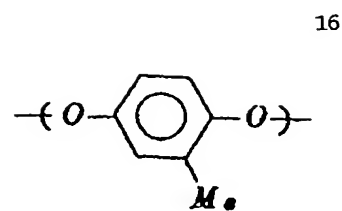
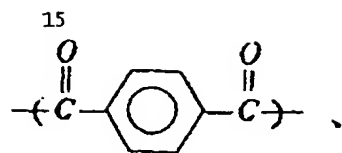
ジカルボン酸とジオールのモル比は、一般のポリエステルと同様、大略1:1である（オキシカルボン酸を用いている場合は、カルボン酸基と水酸基の割合）、またポリエステル中に占めるオルソ置換芳香族単位の割合は5モル%から40モル%の範囲が好ましく、さらに好ましくは10モル%から30モル%の範囲である。5モル%より少\*10

\*ない場合は、ネマチック相の下に結晶相が現れる傾向があり好ましくない。また40モル%より多い場合は、ポリマーが液晶性を示さなくなる傾向があり好ましくない。代表的なポリエステルとしては次のようなポリマーを例示することができる。

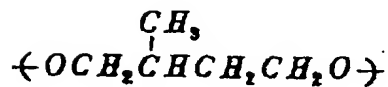


★の構造単位から構成されるポリマー、

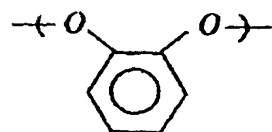
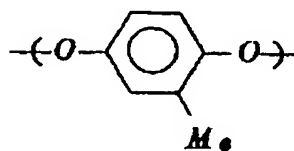
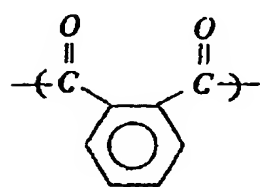
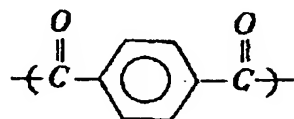




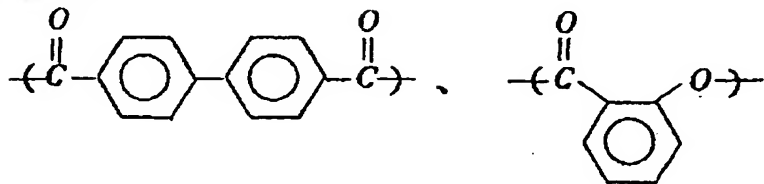
\* の構造単位から構成されるポリマー、



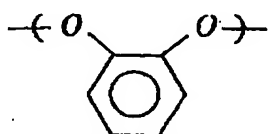
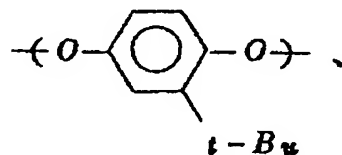
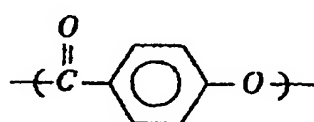
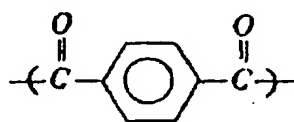
\*



の構造単位から構成されるポリマー、



※ の構造単位から構成されるポリマー、



の構造単位から構成されるポリマー。

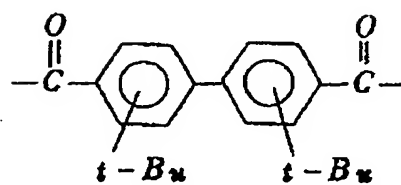
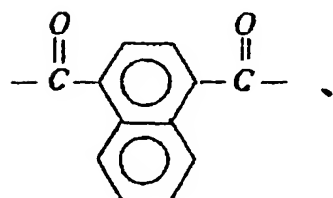
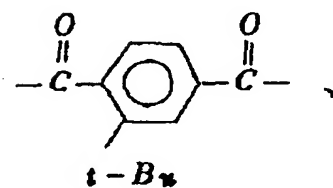
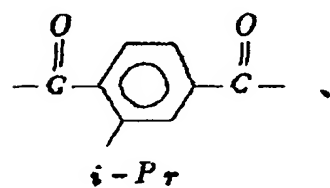
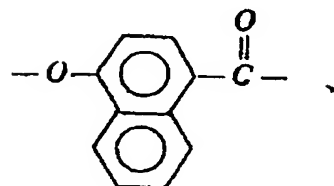
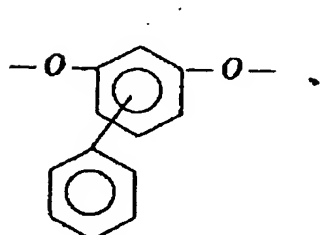
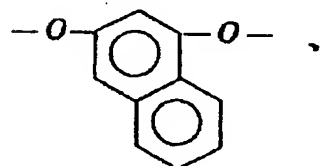
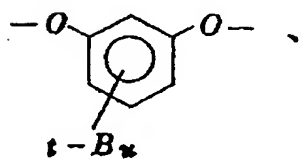
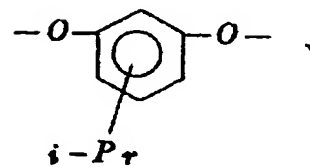
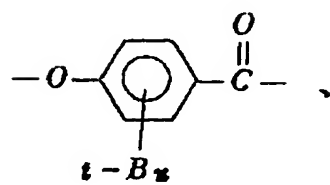
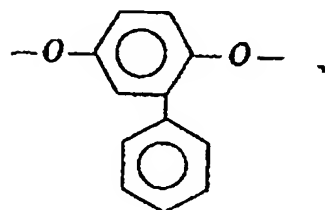
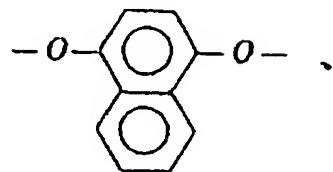
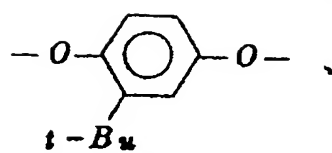
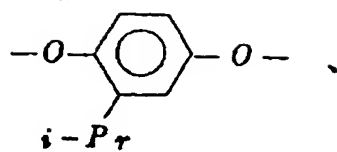
オルソ置換芳香族単位に変えて次に示すようなかさ高い置換基を含む芳香族単位、あるいはフッ素または含フ

ッ素置換基を含む芳香族単位を構成成分とするポリマーもまた好ましく用いられる。

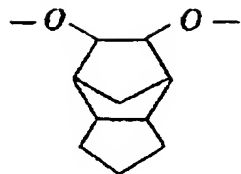


17

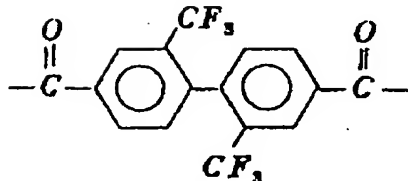
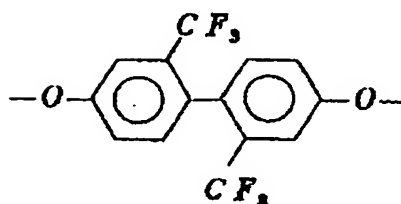
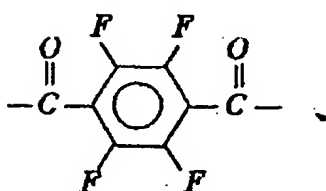
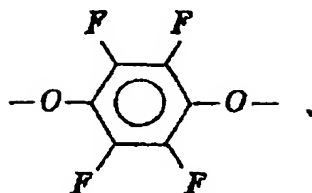
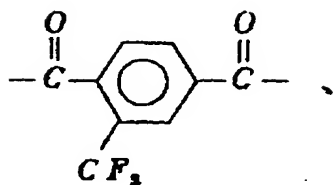
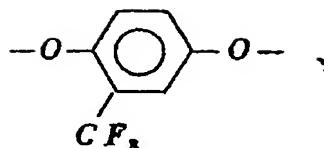
18



19



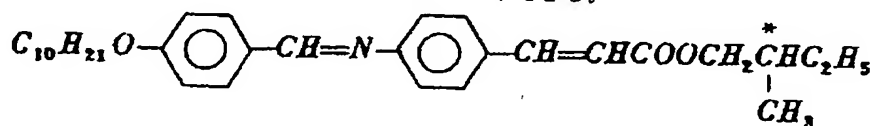
20

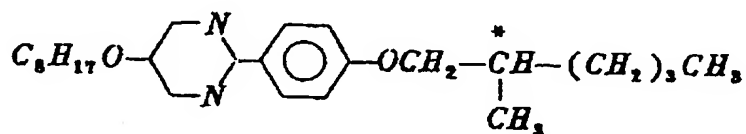
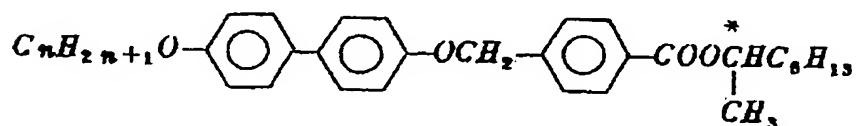
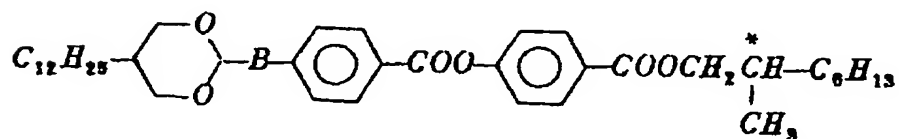
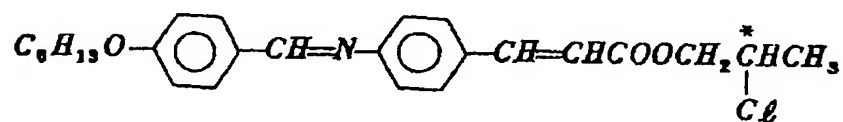
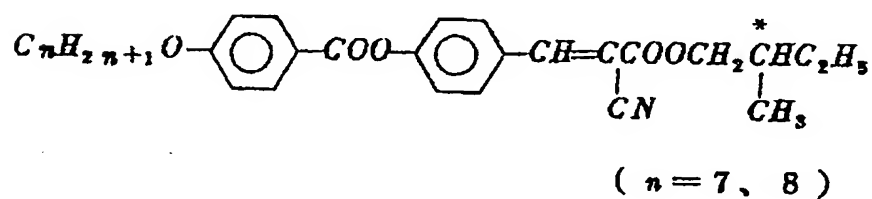
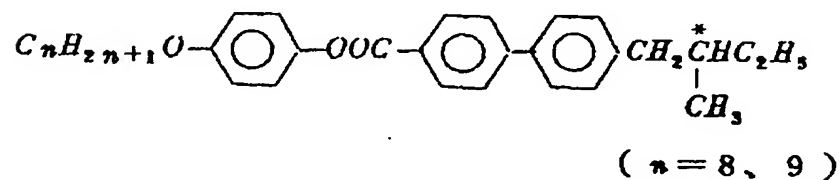
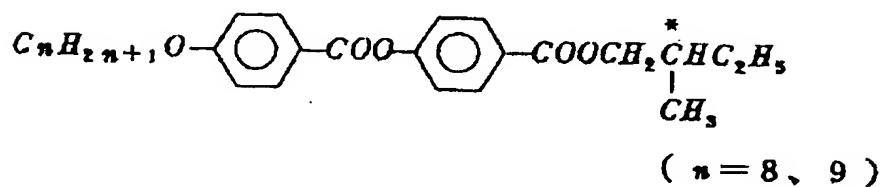
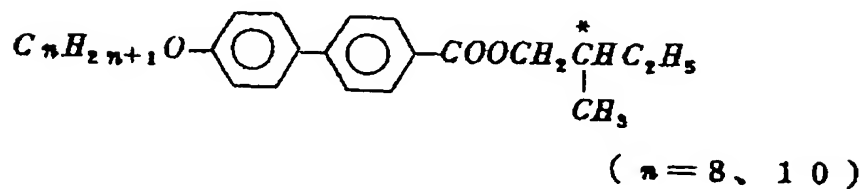
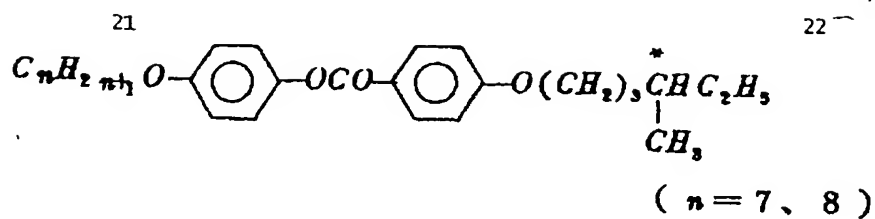


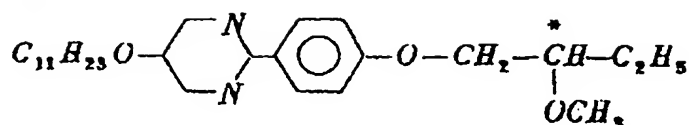
これらのポリマーの分子量は、各種溶媒中たとえばフェノール/テトラクロロエタン（60/40重量比）混合溶媒中、30℃で測定した対数粘度が0.05から3.0、が好ましく、さらに好ましくは0.07から2.0の範囲である。対数粘度が0.05より小さい場合、得られた高分子液晶の強度が弱くなり好ましくない。また3.0より大きい場合、液晶形成時の粘性が高すぎて、配向性の低下や配向に要する時間の増加など問題点が生じる。またこれらポリエステル、ガス転移点も重要であり、配向固定化した後の配向の安定性に影響を及ぼす。用途にもよるが、一般的には室温付近で使用すると考えれば、ガラス転移点が30℃以上であることが望ましく、特に50℃以上であることが望ましい。ガラス転移点が30℃よりも低い場合、室温付近で使用すると一度固定化した液晶構造が変化する場合があり、液晶構造に由来する機能が低下してしまい好ましくない。

\* これらポリマーの合成法は特に制限されるものではなく、当該分野で公知の重合法、例えば熔融重合法あるいは対応するジカルボン酸の酸クロライドを用いる酸クロライド法で合成される。熔融重合法で合成する場合、例えば対応するジカルボン酸と対応するジオールのアセチル化物を、高温、高真空下で重合させることによって製造でき、分子量は重合時間のコントロールあるいは仕込組成のコントロールによって容易に行える。重合反応を促進させるためには、従来から公知の酢酸ナトリウムなどの金属塩を使用することもできる。また溶液重合法を用いる場合は、所定量のジカルボン酸ジクロライドとジオールとを溶媒に溶解し、ピリジンなどの酸受容体の存在下に加熱することにより、容易に目的のポリエステルを得ることができる。

これらネマチック液晶性ポリマーにねじれを与えるために混合される光学活性化合物について説明すると、代表的な例としてまず光学活性な低分子化合物をあげることができる。光学活性を有する化合物であればいずれも本発明に使用することができるが、ベースポリマーとの相溶性の観点から光学活性な液晶性化合物であることが望ましい。具体的には次のような化合物を例示することができる。



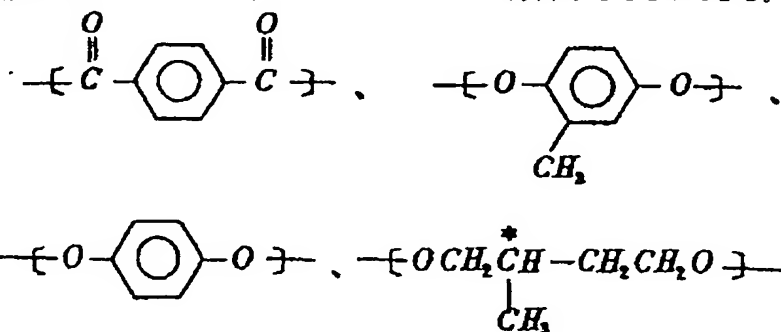




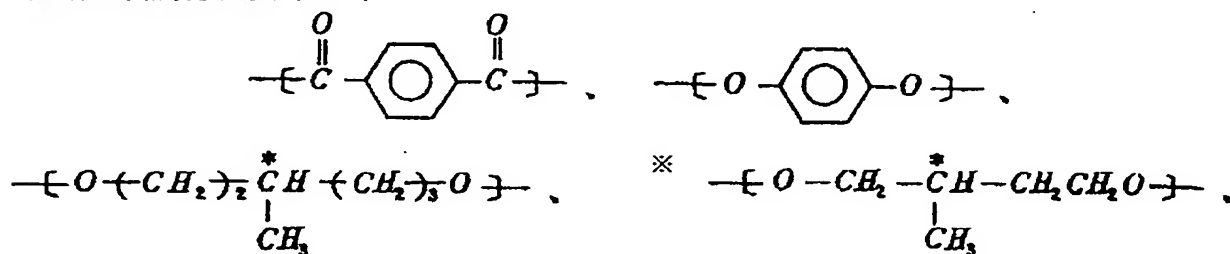
コレステロール誘導体、など。

本発明で用いられる光学活性化合物として、次に光学活性な高分子化合物をあげることができる。分子内に光学活性な基を有する高分子であればいずれも使用することができるが、ベースポリマーとの相溶性の観点から液晶性を示す高分子であることが望ましい。例として光学

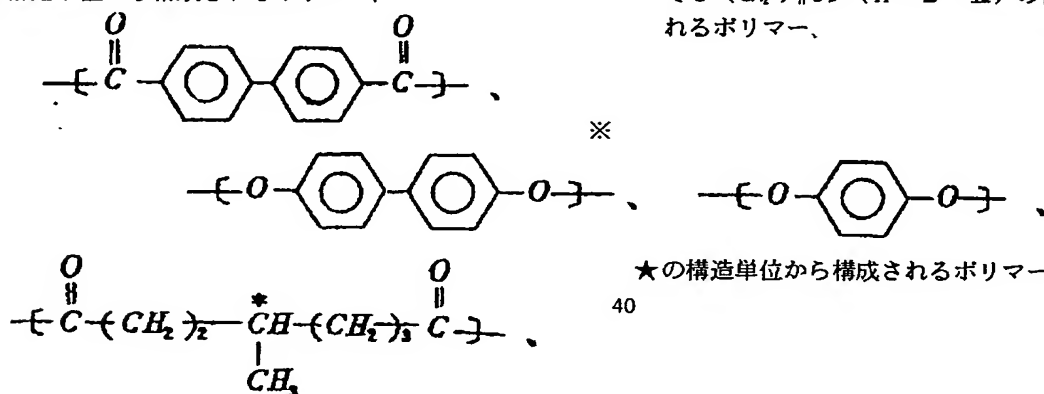
活性な基を有する液晶性のポリアクリレート、ポリメタ\*  
\*クリレート、ポリマロネート、ポリシロキサン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリカーボネート、あるいはポリペプチド、セルロースなどをあげることができる。なかでもベースとなるネマチック液晶性ポリマーとの相溶性から、芳香族主体の光学活性なポリエステルが最も好ましい。具体的には次のようなポリマーを例示することができる。



の構造体から構成されるポリマー、



の構造単位から構成されるポリマー、

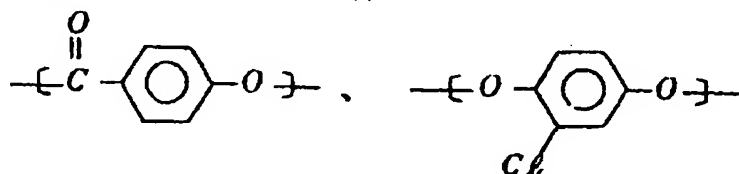


30

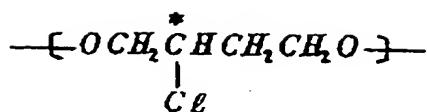
$\text{---} \left[ \text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{O} \right] \text{---}$  ( $n=2\sim 12$ ) の構造単位から構成されるポリマー、

40

★の構造単位から構成されるポリマー、



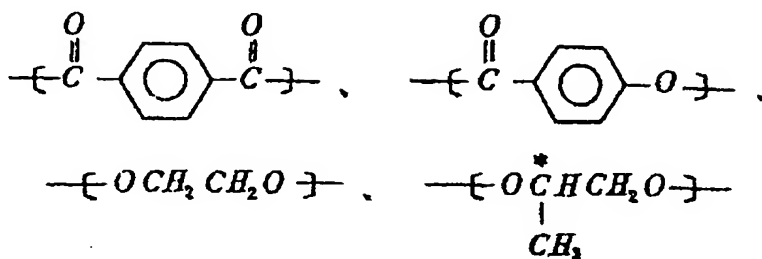
25



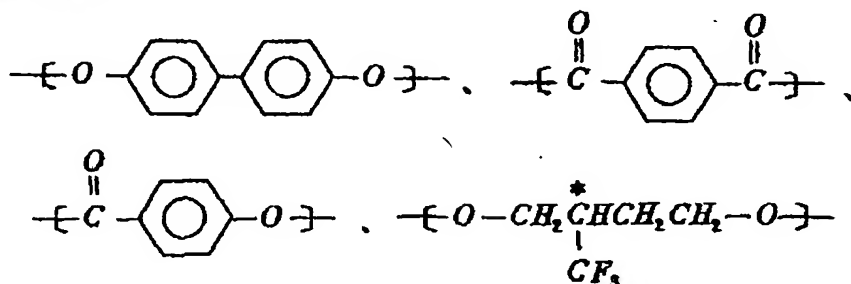
26

\* の構造単位から構成されるポリマー、

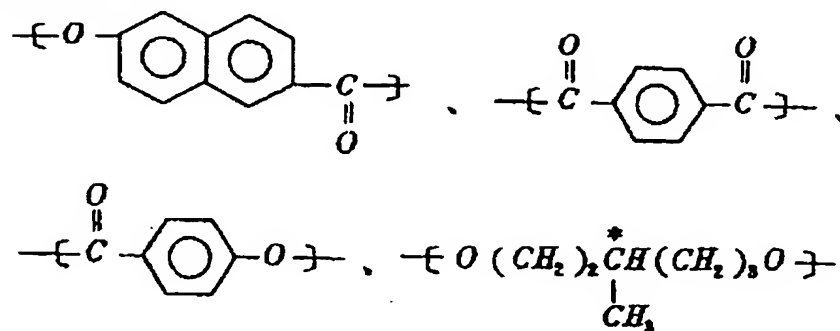
\*



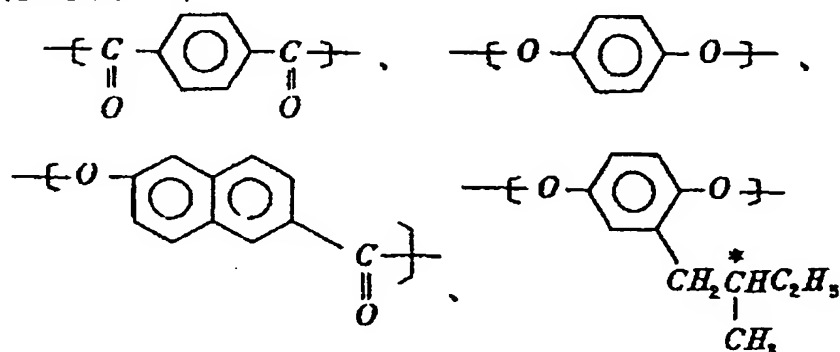
の構造単位から構成されるポリマー、



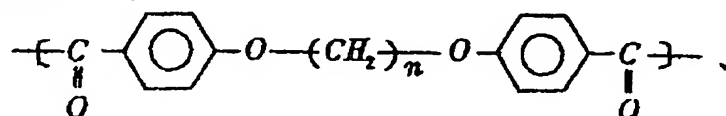
の構造単位から構成されるポリマー、



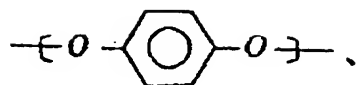
の構造単位から構成されるポリマー、



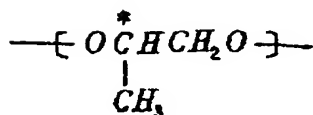
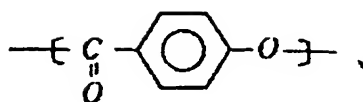
の構造単位から構成されるポリマー、



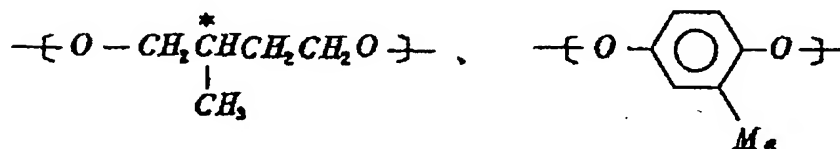
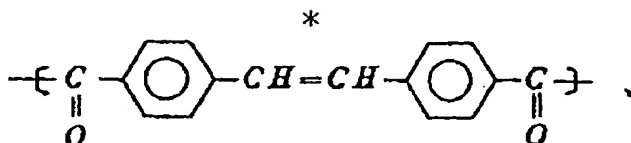
27



28



\*の構造単位から構成されるポリマー、



の構造単位から構成されるポリマー。

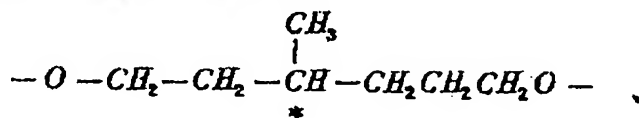
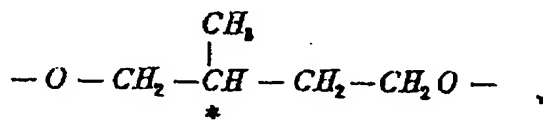
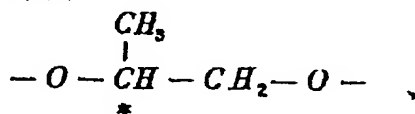
これらのポリマー中に占める光学活性な基の割合は通常0.5モル%~80モル%であり、好ましくは5モル%~60モル%が望ましい。

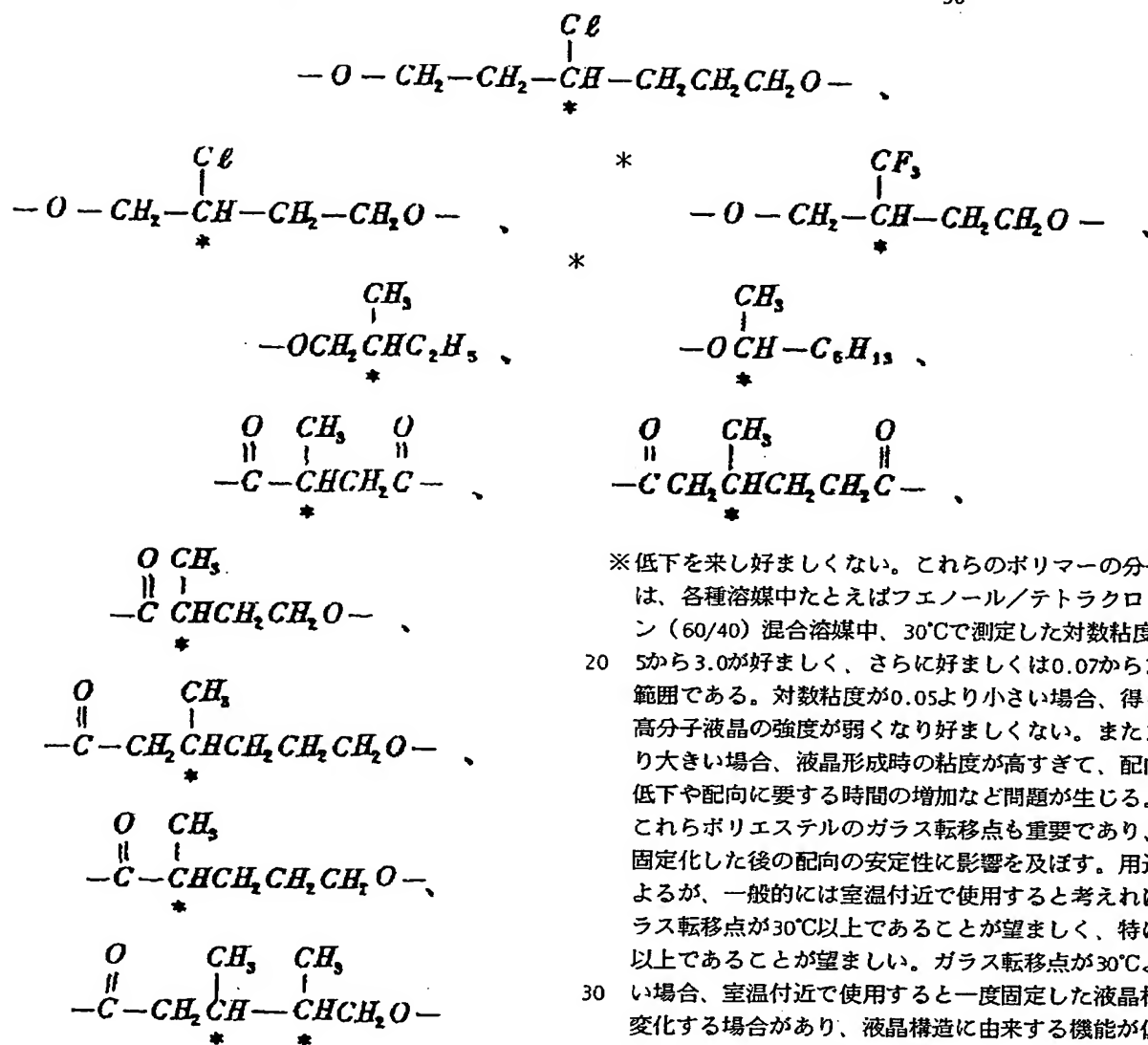
また、これらのポリマーの分子量は、たとえばフェノール/テトラクロロエタン中、30℃で測定した対数粘度が0.05から5.0の範囲が好ましい。対数粘度が5.0より大きい場合は粘性が高すぎて結果的に配向性の低下を招くので好ましくなく、また0.05より小さい場合は組成のコントロールが難しくなり好ましくない。

これらの組成物の調製は、ネマチック液晶性ポリエステルと光学活性化合物を所定の割合で、固体混合、溶液混合あるいはメルト混合などの方法によつて行える。組成物中に占める光学活性化合物の割合は、光学活性化合物中の光学活性な基の比率、あるいはその光学活性化合物のネマチック液晶にねじれを与えるときのねじれ力によつて異なるが、一般的には0.1から50wt%の範囲が好ましく、特に0.5から30wt%の範囲が好ましい。0.1wt%より少ない場合はネマチック液晶に十分なねじれを与えることができず、また50wt%より多い場合は配向性に悪影響をおよぼす。

本発明の補償板はまた、他の光学活性化合物を用いることなく自身で均一でモノドメインなねじれネマチック配向をし、かつその配向状態を容易に固定化できる高分子液晶を用いることによつても製造できる。これらのポリマーは主鎖中に光学活性基を有し自身が光学活性であ

※ることが必須であり、具体的には光学活性なポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステルイミドなどの主鎖型液晶ポリマー、あるいはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリシロキサンなどの側鎖型液晶ポリマーなどを例示することができる。なかでも合成の容易さ、配向性、ガラス転移点などからポリエステルが好ましい。用いられるポリエステルとしてはオルソ置換芳香族単位を構成成分として含むポリマーが最も好ましいが、オルソ置換芳香族単位の代わりにかさ高い置換基を有する芳香族、あるいはフッ素または含フッ素置換基を有する芳香族などを構成成分として含むポリマーもまた使用することができる。これらの光学活性なポリエステルは、今まで説明してきたネマチック液晶性ポリエステルに、さらに光学活性なジオール、ジカルボン酸、オキシカルボン酸を用いて次に示すような光学活性基を導入することにより得られる(式中、\*印は光学活性炭素を示す)





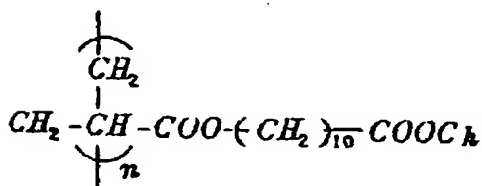
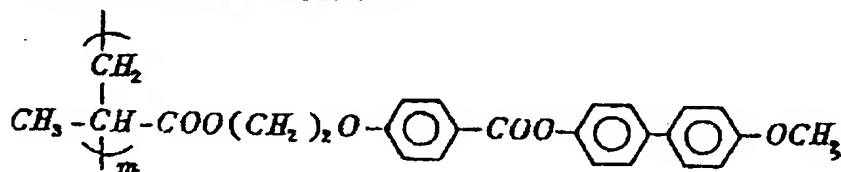
など。

これら光学活性な基のポリマー中に占める割合は、0.1から20モル%の範囲が好ましく、特に0.5から10モル%の範囲が好ましい。光学活性な基の割合が0.1%より少ない場合は補償板に必要なねじれ構造が得られず、また20モル%より多い場合はねじれ力が強すぎて補償効果の※

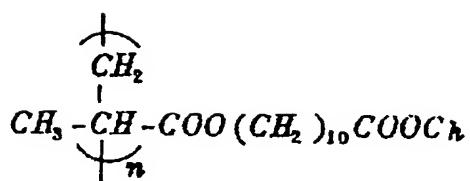
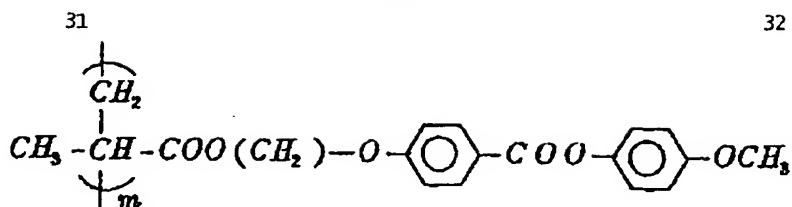
※低下を来し好ましくない。これらのポリマーの分子量は、各種溶媒中たとえばフェノール/テトラクロロエタン(60/40)混合溶媒中、30°Cで測定した対数粘度が0.05から3.0が好ましく、さらに好ましくは0.07から2.0の範囲である。対数粘度が0.05より小さい場合、得られた高分子液晶の強度が弱くなり好ましくない。また3.0より大きい場合、液晶形成時の粘度が高すぎて、配向性の低下や配向に要する時間の増加など問題が生じる。またこれらポリエステルガラス転移点も重要であり、配向固定化した後の配向の安定性に影響を及ぼす。用途にもよるが、一般的には室温付近で使用するを考えれば、ガラス転移点が30°C以上であることが望ましく、特に50°C以上であることが望ましい。ガラス転移点が30°Cより低い場合、室温付近で使用する一度固定した液晶構造が変化する場合があり、液晶構造に由来する機能が低下してしまい好ましくない。

これらのポリマーの重合は前述した熔融重縮合法、あるいは酸クロイド法を用いることによつて行うことができる。

以上述べてきた本発明の液晶性高分子の代表的な例としては、具体的には、

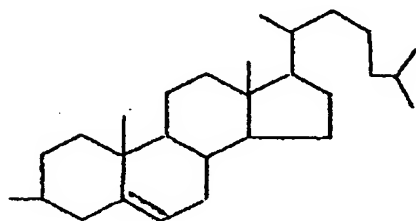


CH; コレスチリル基、で示されるポリマー (m/n=通常9.9/0.1~80/20、好ましくは99.5/0.5~90/10、さらに好ましくは99/1~95/5)



\*で示されるポリマー (m/n=通常99.9/0.1~80/20, 好ましくは99.5/0.5~90/10, さらに好ましくは99/1~95/5)

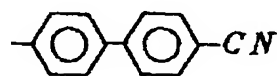
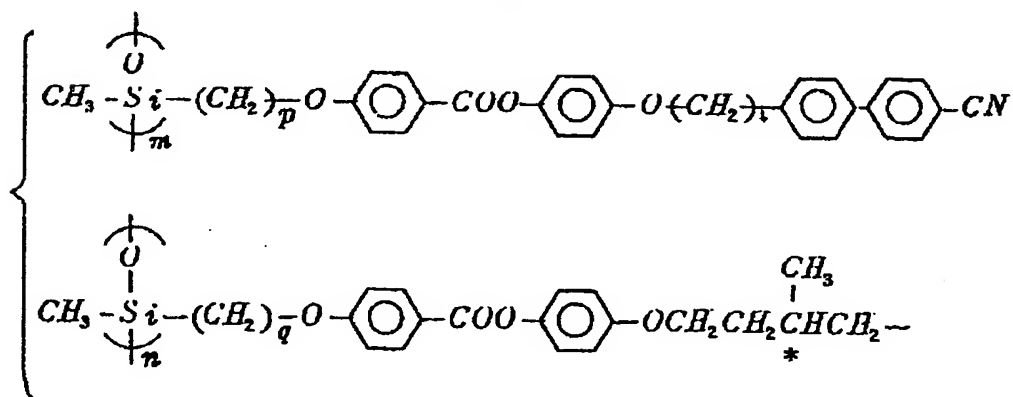
10

C<sub>h</sub>;

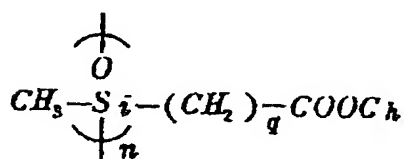
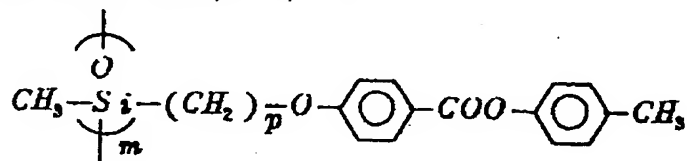
20

コレステリル基

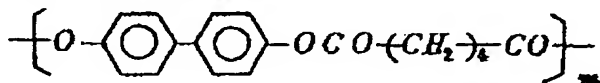
\*



で示されるポリマー (m/n=通常99.9/0.1~70/30, 好ましくは99.5/0.5~90/10, さらに好ましくは99/1~95/5 ※ 5, p, q; 2~20の整数)

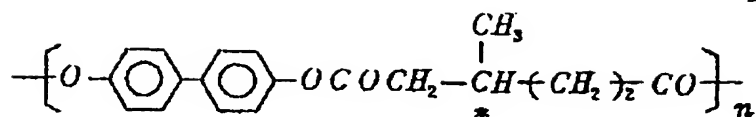


しくは99.5/0.5~90/10, さらに好ましくは99/1~95/5, p, q; 2~20の整数)

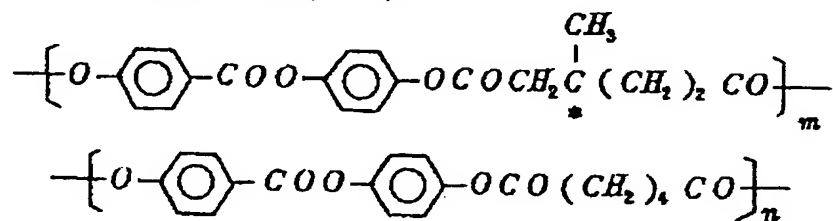


で示されるポリマー (m/n=通常99.9/0.1~70/30, 好ま 50

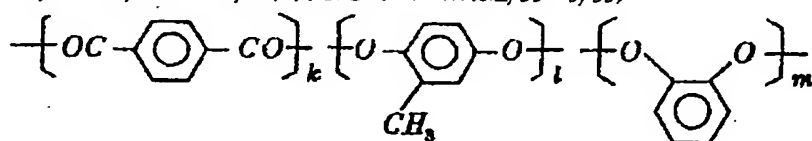




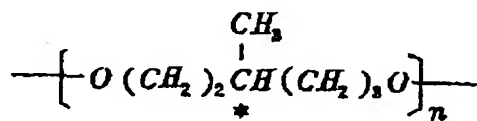
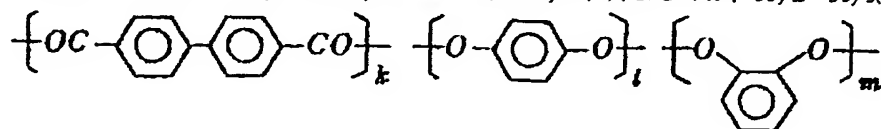
で示されるポリマー (m/n=通常、99.9/0.1~80/20、好ましくは99.5/0.5~90/10、さらに好ましくは99/1~95/5)



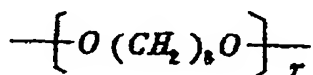
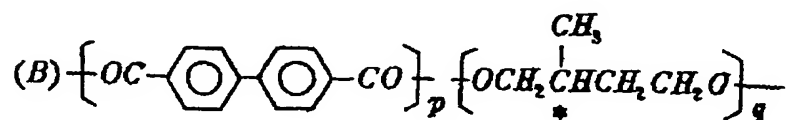
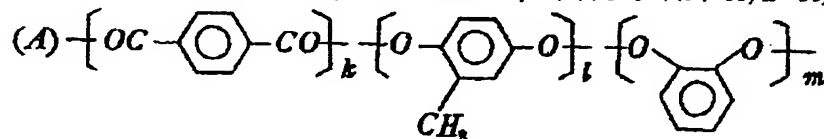
で示されるポリマー (m/n=0.5/99.5~10/90、好ましくは※ ※は1/99~5/95)



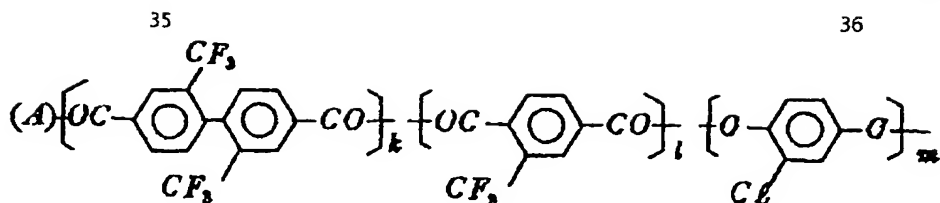
で示されるポリマー (k=1+m+n、k/n=99.5/0.5 ★ ★~90/10、好ましくは、99/1~95/5、1/m=5/95~95/5)



で示されるポリマー (k=1+m+n、k/n=99.5/0.5 ☆ ☆~90/10、好ましくは、99/1~95/5、1/m=5/95~95/5)

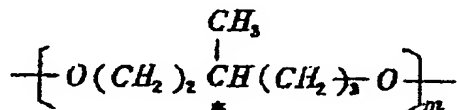
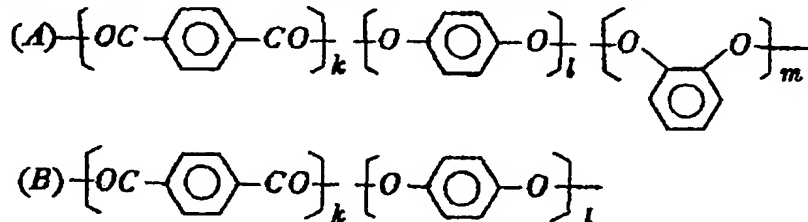


で示されるポリマー混合物 (A)/(B)=通常99.9/0.1~80/20 (重量比)、好ましくは99.5/0.5~85/5、さらに好ましくは99/1~95/5、k=1+m、1/m=75/25~25/75、p=q+r、p/q=80/20~20/80)



(B) コレスチリルベンゾエート \* /0.1~70/30重量比、好ましくは99.5/0.5~80/20、好ましくは99/1~90/10、m = k + 1、k/l = 80/20~20/80

で示されるポリマー混合物 (A) / (B) = 通常99.9\*



で示されるポリマー混合物 (A) / (B) = 通常99.9 / 0.1~70/30 (重量比) 好ましくは99.5/0.5~80/20、好ましくは99/1~90/10、k = l + m、l/m = 25/75~75/25、p = q + r、q/r = 20/80~80/20

(なお、\*印は光学活性炭素を示す)

などが挙げられる。

これらのポリマーの分子量は、各種溶媒中たとえばテトラヒドロフラン、アセトン、シクロヘキサノン、フェノール/テトラクロロエタン (60/40) 混合溶媒などで、30℃で測定した対数粘度が0.05から3.0、が好ましく、さらに好ましくは0.07から2.0の範囲である。対数粘度が0.05より小さい場合、得られた高分子液晶の強度が弱くなり好ましくない。また3.0より大きい場合、液晶形成時の粘性が高すぎて、配向性の低下や配向に要する時間の増加など問題が生じる。

次に配向基板上に補償層を形成する方法についてさらに詳しく説明する。まず用いる高分子液晶の種類に応じて配向基板を選ぶことが重要である。すなわち、前述したように、液晶性高分子溶液を調製するために用いる溶媒に侵されず、熱処理するときの温度に耐えられる配向基板を選ぶ必要がある。また後の転写工程においては補償層をこの配向基板から剥離するため適度な剥離性を有することが望ましい。

これらの配向基板としては既に前述したが、たとえばポリエステル系液晶性高分子を用いるときの例では、直接ラビングしたポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレートフィルムまたはシートなどがこれらの性質を満足させ好ましい。

液晶性高分子としてメネチック液晶性ポリマーと光学

活性化化合物よりなる組成物を用いる場合には、溶液混合の場合を例にとると、まず両成分を所定の割合で溶媒に溶解し所定濃度の溶液を調製する。また高分子液晶組成物の代わりに自身でねじれネマチック配向性を示す光学活性ポリマーを用いる場合は、単独で所定の溶媒に所定濃度で溶解し溶液を調製する。この際の溶媒はポリマーの種類によって異なるが、通常はアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、オルソジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、これらとフェノールとの混合溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどを用いることができる。溶液の濃度はポリマーの粘性によつて大きく異なるが、通常は5から50wt%の範囲で使用され、好ましくは10から30%の範囲である。この溶液を次に配向基板上に塗布する。塗布法としては、スピンコート法、ロールコート法、プリント法、カーテンコート法、浸漬引き上げ法などを採用できる。塗布後溶媒を乾燥により除去し、所定温度で所定時間熱処理してモノドメインなねじれネマチック配向を完成させる。界面効果による配向を助ける意味でポリマーの粘性は低いほうが良く、したがって温度は高いほうが好ましいが、あまり温度が高くとコストの増大と作業性の悪化を招き好ましくない。またポリマーの種類によつては、ネマチック相より高温部に等方相を有するので、この温度域で熱処理しても配向は得られない。以上のようにそのポリマーの特性にしたがい、ガラス転移点以上で等方相への転移点以下の温度で熱処理することが好ましく、一般的には50℃から300℃の範

30

40

50

囲が好適で、特に100°Cから250°Cの範囲が好適である。配向膜上で液晶状態において十分な配向を得るために必要な時間は、ポリマーの組成、分子量によつて異なり一概にはいえないが、通常10秒から100分の範囲が好ましく、特に30秒から60分の範囲が好ましい。10秒より短い場合は配向が不十分となり易く、また100分より長い場合は得られる補償板の透明性が低下することがある。またポリマーを溶融状態で、配向基板上に塗布したのち熱処理をすることによつても、同様の配向状態を得ることができる。本発明の高分子液晶を用いてこれらの処理を行うことによつて、まず液晶状態で配向基板上全面にわたつて均一なねじれネマチック配向を得ることができる。この時のねじれ角あるいはねじれの方向は、ポリマー中の光学活性単位の種類および比率あるいは混合する光学活性化合物の種類あるいは量を調節することによつて調整することができる。

こうして得られた配向状態を、次に該液晶性高分子のガラス転移点以下の温度に冷却することによつて、配向を全く損なわずに固定化できる。一般的に液晶相より低温部に結晶相を持つているポリマーを用いた場合、液晶状態における配向は冷却することによつて壊れてしまう。本発明の方法によれば、液晶相の下にガラス相を有するポリマー系を使用するためにそのような現象が生ずることなく、完全にねじれネマチック配向を固定化することができる。

冷却速度は特に制限はなく、加熱雰囲気中からガラス転移点以下の雰囲気中に出すだけで固定される。また生産の効率を高めるために、空冷、水冷などの強制冷却を行つても良い。固定化後の補償層の膜厚は通常0.1μmから100μmまでの範囲が好ましく、特に0.5μmから50μmまでの範囲が好ましい。膜厚が0.1μmより小さいと、必要なねじれ角および $\Delta n \cdot d$ が得られず、100μmを超えると配向膜の効果も弱くなり、均一な配向が得られにくくなる。

本発明の補償板が十分な補償効果を発揮し、品質の高い白黒表示を得るためには、この補償層の光学パラメータの厳密な制御が重要であり、補償層を構成する分子が基板と垂直方向にらせん軸を有するらせん構造をなし、そのねじれ角が70度から300度の範囲にあり、該液晶性高分子より成る膜の複屈折 $\Delta n$ と膜厚 $d$ の積 $\Delta n \cdot d$ が0.1μmから3.0μmの範囲にあることが必要である。特にTFT用の場合はねじれ角は通常70度から150度、好ましくは80度から120度、 $\Delta n \cdot d$ は通常0.2から3.0μm、0.3から2.8μmの範囲が好ましく、STN用の場合はねじれ角が通常150度から300度、好ましくは170度から280度、 $\Delta n \cdot d$ が通常0.1から1.5μm好ましくは0.3から1.2μmの範囲が好ましい。ねじれ角および $\Delta n \cdot d$ の値がこの範囲にないときは、目的とする色補償効果が不十分で、満足できる白黒表示が得られない。補償層を構成する分子が基板と垂直方向にらせん軸を有するらせん

構造をとり、かつ必要なねじれ角および $\Delta n \cdot d$ をもつためには、上記した配向基板上に前述した量の光学活性化合物をベースの液晶性高分子にブレンドした組成物、または前述した比率の光学活性基を分子内に有する液晶性高分子を、上記した方法により配向、固定化し所定の膜厚とすればよい。

次に転写工程について説明する。まず、こうして得られた配向基板上の補償層と他の透光性基板とを、接着剤または粘着剤を用いて貼り付ける。次に配向基板と補償層の界面で補償層と等光性基板を剥離し、補償層を透光性基板側に転写して本発明の液晶表示素子用補償板が製造される。

用いられる透光性基板の例としては、透光性、光学的等方性を有するプラスチックフィルムが挙げられる。例えばポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、アモルファスポリオレフィン、トリアセチルセルロースあるいはエポキシ樹脂などを用いることができる。なかでもポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アモルファスポリオレフィンなどが好ましく用いられる。また用いられる透光性基板の別な種類として偏光フィルムを例示することができる。偏光フィルムは液晶ディスプレイに必須な光学素子であり、透光性基板として偏光フィルムを用いれば補償層と偏光フィルムが一体化された光学素子とすることができ極めて好都合である。また本発明で用いられる透光性基板の例として液晶表示セルそのものを挙げることもできる。液晶セルは上下2枚の電極付きガラス基板を用いており、この上下いずれかあるいは両面のガラス上に補償層を転写すれば、表示セルの基板ガラスそのものが補償板となる。

透光性基板と補償層を貼りつける接着剤または粘着剤は光学グレードのものであれば特に制限はないが、アクリル系、エポキシ系、エチレン-酢ビ共重合体系、ゴム系などを用いることができる。

補償層の透光性基板への転写は接着後配向基板を補償層との界面で剥離することにより行える。剥離の方法はロールなどを用いて機械的に剥離する方法、構成材料すべてに対する貧溶媒に浸漬したのち機械的に剥離する方法、貧溶媒中で超音波を当てて剥離する方法、配向基板と補償層との熱膨張係数の差を利用して温度変化を与えて剥離する方法、配向基板そのものまたは配向基板上の配向膜を溶解除去する方法などを例示することができる。剥離性は用いる高分子液晶と配向基板との密着性によつて異なるため、その系に最も適した方法を採用するべきである。

この様にして補償層、粘着剤（接着剤）層および透光性基板の3層構造より成る本発明の液晶表示素子用補償板が製造される。この補償板は、そのまま使用しても

良いし、表面保護のために透明プラスチックの保護層を設けてもよい。また偏光フィルムなどの他の光学素子と組み合わせた形で使用してもよい。

以上のように本発明の製造方法によつて製造された液晶表示素子用補償板は完全な白黒表示を可能にするばかりでなく、コストが安く薄くて軽い。さらに透光性基板の選択の幅がきわめて広く様々な性能および形態の補償板とすることができ、STN液晶ディスプレイ、TFT液晶ディスプレイなどに応用できる極めて工業的な価値の大きなものである。

(实施例)

以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお実施例で用いた各分析法は以下の通りである。

### (1) ポリマーの組成の決定

ポリマーを重水素化クロロホルムまたは重水素化トリフルオロ酢酸に溶解し、400MHzの<sup>1</sup>H-NMR（日本電子製JNM-QX400）で測定し決定した。

## (2) 対数粘度の測定

ウベローデ型粘度計を用い、フェノール/テトラクロ  
ロエタン（60/40重量比）混合溶媒中、30°Cで測定し  
た。

### (3) 液晶相系列の決定

DSC (DuPont 990 Thermal Analyzer) 測定および光学顕微鏡 (オリンパス光学 (株) 製BH2偏光顕微鏡) 観察により決定した。

(4) ねじれ角および $\Delta n \cdot d$ の決定

ねじれ角は偏光解析法により、また $\Delta n \cdot d$ はエリプソメーターにより測定したデータを解析処理して決定した。

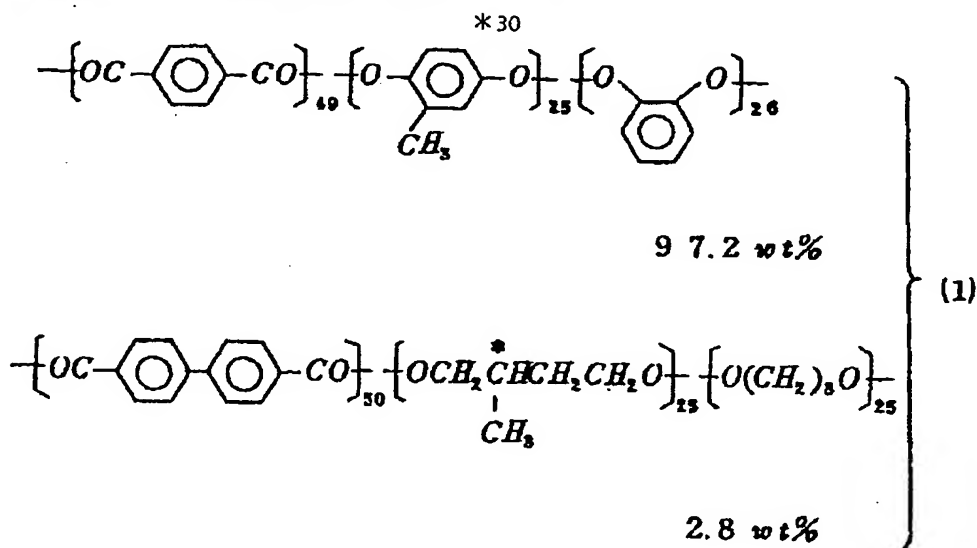
### \* 实施例 1.

(1) 式で示した混合ポリマー（ベースポリマーの対数粘度0.18、 $T_g=95^{\circ}\text{C}$ 、光学活性ポリマーの対数粘度0.13）を含む15wt%のフェノール/テトラクロロエタン

(60/40重量比)溶液を調製した。この溶液を用いて、15cm×23cmの大きさと厚さが125 $\mu$ mのラビング処理したポリイミドフィルム上に、スクリーン印刷機を用いてキャストしたのち乾燥し、200°C×40分熱処理を行い、次に冷却して固定化した。この補償層のねじれ角は-231°、 $\Delta n \cdot d$ は0.84 $\mu$ mであつた。この補償層の上にアクリル系接着剤を用いて15cm×23cmの大きさと厚さが100 $\mu$ mのポリエーテルスルホンフィルムを貼り付けた。次にポリイミドフィルムと補償層の界面をロールを用いて静かに引き剥がした。

こうして作製した補償板を、第2図に示す配置にしたがい1/200デューティー駆動のねじれ角が $230^\circ$ 、 $\Delta n \cdot d$ は $0.87 \mu\text{m}$ のSTN液晶セルの上面に配置し、さらにその上に偏光板を貼付けて液晶セルを作製した。この際の下偏光板の方向、上下電極基板のラビング方向、補償層の分子の配向方向は第3図に示すとおりである。上下偏光板の偏光軸のなす角度は $90^\circ$ 、下偏光板と下電極基板のラビング方向のなす角度は $45^\circ$ 、上電極基板ラビング方向と補償層の上電極基板と接する面の分子の配向方向とのなす角度は $90^\circ$ 、補償層の上偏光板と接する面の分子の配向方向と上偏光板の透過軸のなす角度は $45^\circ$ である。

この液晶セルの表示色は完全な白黒であり、コントラスト比は60、輝度は100cd/m<sup>2</sup>で、高品位の表示が得られた。



\* 印は光学活性炭素を示す。

## 实施例 2.

(1) で示した混合ポリマー（ベースポリマーの対数 50 3）を含む 16wt% のフェノール／テトラクロロエタン（6

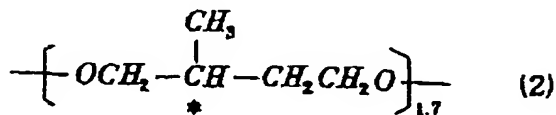
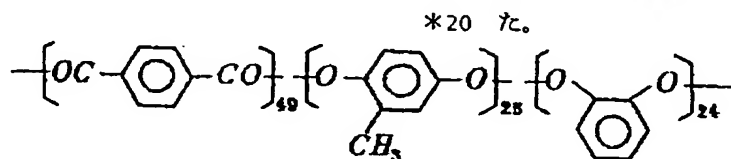
粘度0.18、 $T_g = 95^{\circ}\text{C}$ 、光学活性ポリマーの対数粘度0.1

3) を含む16wt%のフェノール/テトラクロロエタン (6

0/40重量比) 溶液を調製した。この溶液を用いて、15cm×23cmの大きさに厚さが50μmのラビング処理したポリエーテルエーテルケトンフィルム上に、スクリーン印刷機を用いてキヤストしたのち乾燥し、200℃×45分熱処理を行い、次に冷却して固定化した。この補償層のねじれ角は-230°、 $\Delta n \cdot d$ は0.84μmであつた。この補償層の上に、15cm×23cmの大きさに厚さが120μmの粘着剤付き偏光フィルムを貼り付けた。このとき偏光フィルムの透過軸と配向基板のラビング方向とのなす角度は5度となるように貼り合わせた。次にこれをヘキサン中に浸漬し超音波を5分照射したのち引き上げ、配向基板と補償層を静かに引き剥がした。この偏光フィルム付き補償板の補償層が液晶セル側になるように第2の配置

(本実施例において第2図の22の補償板が補償層そのものである) でテストセルを組立て、その際の各光学軸は第3図の配置になるようにし実施例1と同様にして補償効果を調べた。この液晶セルの表示色は完全な白黒であり、コントラスト比は65、輝度は105cd/m<sup>2</sup>で、高品位の表示が得られた。

実施例 3.



実施例 4.

式(3)の混合ポリマー(ベースポリマーの対数粘度0.21、 $T_g=60^\circ\text{C}$ 、光学活性ポリマーの対数粘度0.18)の20wt%ジメチルフオルムアミド溶液を調整した。別に15cm×23cmの大きさに厚さが5mmの表面研磨したポリエーテルエーテルケトンシートを直接ラビング処理して配向基板を作製した。この上にポリマー溶液をスピンコート法により塗布し乾燥したのち、150℃で20分熱処理を行い、次に冷却固定化して補償層を形成した。この補償層のねじれ角は-229°、 $\Delta n \cdot d$ は0.843μmであつた。

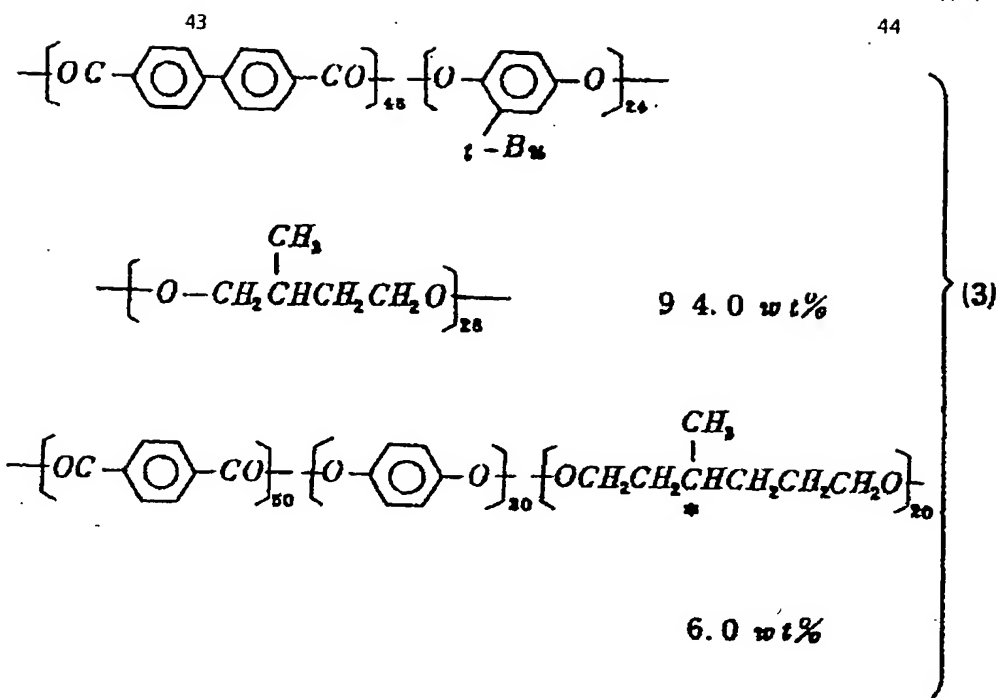
\* 式(2)の光学活性ポリマー(対数粘度0.15、 $T_g=81^\circ\text{C}$ )の20wt%テトラクロロエタン溶液を調整した。別に15cm×23cmの大きさに厚さが2mmの表面研磨したステンレススチール板の上にポリビニルアルコール水溶液を塗布し乾燥したのちラビング処理して配向基板を作製した。この上にポリマー溶液をスピンコート法により塗布し乾燥したのち、180℃で40分熱処理を行い、次に冷却固定化して補償層を形成した。この補償層のねじれ角は-228°、 $\Delta n \cdot d$ は0.835μmであつた。

10 この補償層の上に、15cm×23cmの大きさに厚さが120μmの粘着剤付きポリカーボネートフィルムを貼り付けた。これを水中に1時間浸漬したのち、水中で配向基板と補償層の界面を静かに引き剥がし乾燥した。この補償板の補償層が液晶セル側になるように第2図の配置でテストセルを組立て、その際の各光学軸は第3図の配置になるようにし、実施例1と同様にして補償効果を調べた。

この液晶セルの表示色は完全な白黒であり、コントラスト比は59、輝度は100cd/m<sup>2</sup>で、高品位の表示が得られた。

この補償層の上に、15cm×23cmの大きさに厚さが120μmの粘着剤付きトリアセチルセルロースフィルムを貼り付けた。1時間放置した後、配向基板と補償層の界面をロールを用いて静かに引き剥がした。この補償板の補償層が液晶セル側になるように第2図の配置でテストセルを組立て、その際の各光学軸は第3図の配置になるようにし、実施例1と同様にして補償効果を調べた。

この液晶セルの表示色は完全な白黒であり、コントラスト比は61、輝度は105cd/m<sup>2</sup>で、高品位の表示が得られた。



\* 印は光学活性炭素を示す。

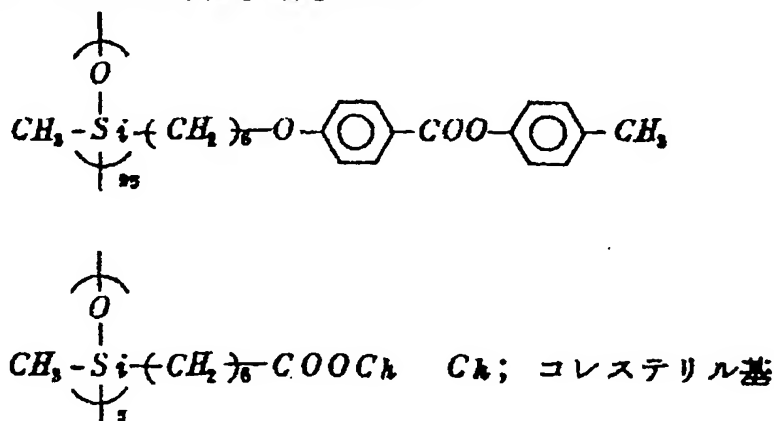
#### 実施例 5.

式(4)の光学活性ポリマー(対数粘度0.23)の18wt%のトリクロロエタン溶液を調整した。別に15cm×23cmの大きさに厚さが80μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを直接ラビング処理して配向基板を作製した。この上にポリマー溶液をカーテンコート法により塗布し乾燥したのち、100℃で20分熱処理を行い、次に冷却固

\* μmの粘着付きポリエーテルスルホンフィルムを貼り付けた。これを-15℃で1時間浸漬したのち素早く配向基板と補償層の界面を静かに引き剥がした。

この補償板の補償層が液晶セル側になるように第2図の配置でテストセルを組立て、その際の各光学軸は第3図の配置になるようにし、実施例1と同様にして補償効果を調べた。この液晶セルの表示色は完全な白黒であり、コントラスト比は58、輝度は100cd/m<sup>2</sup>で、高品位の表示が得られた。

この補償層の上に、15cm×23cmの大きさに厚さが120 \*



#### 実施例 6.

(1)式で示した混合ポリマー(ベースポリマーの対数粘度0.18、光学活性ポリマーの対数粘度0.13)を含む15wt%のフェノール/テトラクロロエタン(60/40重量

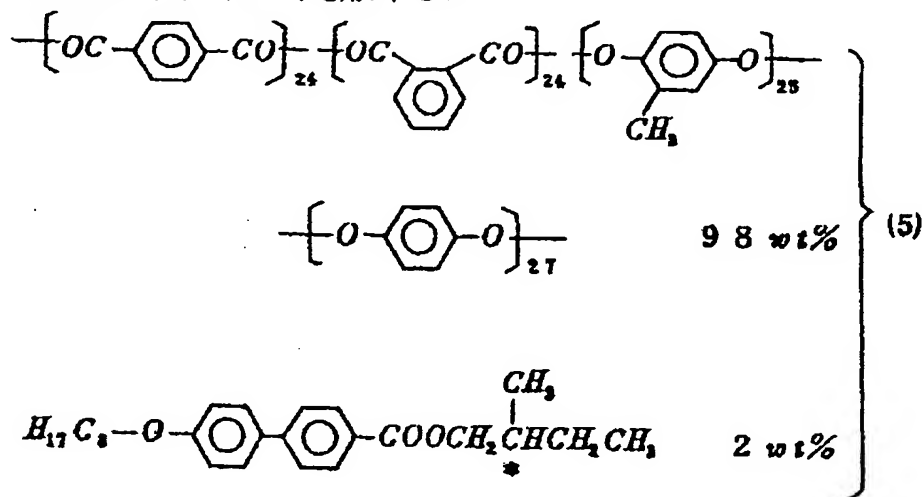
比)溶液を調製した。この溶液を用いて、15cm×23cmの大きさに厚さが50μmのラビング処理したポリエーテルエーテルケトンフィルム上に、スクリーン印刷機を用いてキャストしたのち乾燥し、200℃×40分熱処理を行

い、次に冷却して固定化した。この補償層のねじれ角は $-230^\circ$ 、 $\Delta n \cdot d$ は $0.84 \mu\text{m}$ であつた。

次に実施例1で使用したSTN液晶セルの上面ガラス上に粘着剤を均一に塗布した。この粘着剤層の上に作製した補償層付きポリエーテルエーテルケトンフィルムを補償層の面が粘着剤層と接するようにして貼合わせた。1時間放置後ポリエーテルエーテルケトンフィルムのみを静かに引き剥し、補償層を液晶セル上面ガラス上に転写し、さらにその上に偏光フィルムを貼付けた。この際

の実施例 7.

(式5)で示した混合ポリマー(ベースポリマーの対数粘度0.18、 $T_g=72^\circ\text{C}$ )の15wt%フエノールテトラクロロエタン溶液を調整した。配向基板として $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ の大きさの直接ラビングしたポリイミドシートを用い、こ\*



\* 印は光学活性炭素を示す。

(発明の効果)

本発明の液晶表示素子用補償板の製造法は配向基板と透光性基板と役割を分離したために、基板の選択の幅が大幅に広がり、様々な性能、形態の補償板を製造でき、TFT、STNタイプなどの各種液晶ディスプレイの高性能化、軽量化、薄型化および低コスト化にきわめて有用である。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の液晶表示素子用補償板の製造法を説明する図である。

第2図は本発明の実施例で使用した液晶セルの断面図である。

第3図は本発明の実施例で用いた液晶セルを構成する材料の各光学軸の相互の関係を示す。

11:配向基板

\*の溶液をスピンコート法により塗布した。塗布、乾燥後、 $150^\circ\text{C}$ で30分熱処理し、冷却固定化して補償層を形成した。補償層のねじれ角は $-90^\circ$ 、 $\Delta n \cdot d$ は $0.52 \mu\text{m}$ であつた。

この補償層の上に粘着付き偏光フィルムを貼合わせた後、ポリイミドフィルムと補償層の界面を静かに剥離し補償層を偏光フィルム側に転写した。

次にねじれ角 $90^\circ$ 、 $\Delta n \cdot d$ のツイステッドネマチック(TN)液晶セルの上に、補償層がセル側になるようにしてこの補償板を配置した。この際各光学軸の設定は、液晶セル上電極基板のラビング方向と補償層の上電極基板に接する面の分子の配向方向とがなす角度が $90^\circ$ 、上下2枚の偏光フィルムのなす角度が $0^\circ$ となるようにした。

このテストセルの補償効果を調べた結果、補償板を用いないときに比べてはるかに完全な黒色を得られた。

12:補償層(高分子液晶層)

13:粘着剤層

14:透光性基板

15:本発明の補償板

21:上偏光板

22:本発明の補償板

23:STN液晶セル

24:下偏光板

31:下偏光板透過軸

32:上偏光板透過軸

33:下電極基板ラビング方向

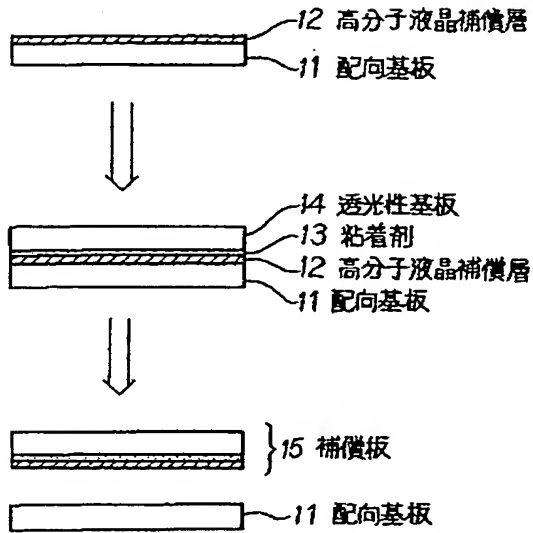
34:上電極基板ラビング方向

35:補償層の上電極基板と接している面の分子の配向方向

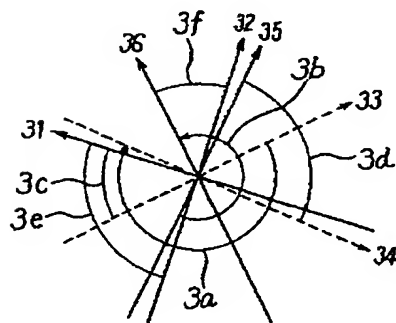
36:補償層の上偏光板と接している面の分子の配向方向

3a:液晶セル分子のねじれ角  
 3b:補償層の分子のねじれ角  
 3c:31と33のなす角度

【第1図】



【第3図】



\* 3d:34と35のなす角度  
 3e:31と32のなす角度  
 \* 3f:32と36のなす角度

【第2図】

